

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-284355

(43)Date of publication of application : 08.10.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/24

H01M 4/26

H01M 4/62

H01M 10/34

(21)Application number : 03-049510

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 14.03.1991

(72)Inventor : SUZUKI GOHEI
KAWANO HIROSHI
YANAGIHARA NOBUYUKI

(54) HYDROGEN STORAGE ELECTRODE, ITS MANUFACTURE, AND METAL-OXIDE-HYDROGEN STORAGE BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a battery having a long life and stable quality by preventing the occurrence of a short circuit which is a cause of capacity lowering, in a metallic-oxide-hydrogen storage battery composed by using a hydrogen storage alloy electrochemically storing and discharging hydrogen.

CONSTITUTION: A chelate complexing agent is contained in a battery. Adopted methods for containing are as follows: (1) a method to use the solution of the chelate complexing agent as a paste solvent in manufacturing a negative electrode, (2) a method to impregnate a battery composing material in the solution, and (3) a method to melt the complexing agent in an electrolyte. As for (3), the complexing agent is made an ethylenediamine derivative having carboxylic acid as a functional group, and an adding quantity of the complexing agent is made 10-6-10-2mol/l to 1g hydrogen storage alloy. This can restrain the deposition of metal ions eluted from a negative electrode, and can obtain a metallic-oxide-hydrogen storage battery in which capacity lowering due to a short circuit is unoccurring even charging and discharging are repeated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3028622号
(P3028622)

(45) 発行日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(24) 登録日 平成12年2月4日(2000.2.4)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

H 0 1 M 4/24
2/14
4/26
4/62
10/30

H 0 1 M 4/24 J
2/14
4/26 J
4/62 C
10/30 A

請求項の数12(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-49510

(22) 出願日 平成3年3月14日(1991.3.14)

(65) 公開番号 特開平4-284355

(43) 公開日 平成4年10月8日(1992.10.8)

審査請求日 平成8年11月1日(1996.11.1)

前置審査

(73) 特許権者 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 鈴木 剛平

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(72) 発明者 川野 博志

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(72) 発明者 柳原 伸行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

代理人: 岩橋 文雄 (外2名)

審査官 酒井 美知子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵電極及び金属酸化物-水素蓄電池の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気化学的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金粉末と結着剤を含む電極において、遷移金属とのキレート錯形成反応が可能である酸解離型錯化剤を電極製造工程で添加することにより含有する水素吸蔵電極(但し、結着剤にポリエチレンオキサイドを含む場合を除く)の製造法。

【請求項2】 上記錯化剤としてカルボン酸を官能基に持つエチレンジアミン誘導体を用いる請求項1記載の水素吸蔵電極の製造法。

【請求項3】 上記水素吸蔵合金粉末を、遷移金属とのキレート錯形成反応が可能である酸解離型錯化剤の水溶液を溶媒として結着剤と練合してペースト化する工程を有する水素吸蔵電極の製造法。

【請求項4】 上記錯化剤としてカルボン酸を可能基に

持つエチレンジアミン誘導体を用いる請求項3記載の水素吸蔵電極の製造法。

【請求項5】 少なくとも1種の金属酸化物からなる正極と電解液、及び負極として請求項1または2記載の水素吸蔵電極を用いることを特徴とする金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項6】 少なくとも1種の金属酸化物からなる正極と、電気化学的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金からなる負極、セパレータ及び電解液から構成されるアルカリ蓄電池において、前記正極、負極及びセパレータの少なくとも一つを遷移金属とのキレート錯形成反応が可能である酸解離型錯化剤の水溶液に含浸させて乾燥した後、これらを組み合わせて電池構成とする金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項7】 上記錯化剤としてカルボン酸を官能基に

持つエチレンジアミン誘導体を用いる請求項6記載の金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項8】 負極として請求項1または2記載の水素吸蔵電極を用いた請求項6または7記載の金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項9】 少なくとも1種の金属酸化物からなる正極と、請求項1または2記載の水素吸蔵電極からなる負極、セパレータ及び電解液から構成されるアルカリ蓄電池において、前記電解液中に遷移金属とのキレート錯形成反応が可能である酸解離型錯化剤を溶解させる金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項10】 上記電解液中に遷移金属とのキレート錯形成反応が可能である酸解離型錯化剤を溶解させる請求項6から8のいずれかに記載の金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項11】 上記錯化剤としてカルボン酸を官能基に持つエチレンジアミン誘導体を用いる請求項9または10記載の金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【請求項12】 上記錯化剤が電解液中に完全に溶解しており、水素吸蔵合金1gに対して $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{mol/l}$ 含まれている請求項11記載の金属酸化物-水素蓄電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電解液中で水素を可逆的に吸蔵・脱蔵する水素吸蔵電極を負極とする金属酸化物-水素蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】可逆的に水素を吸蔵・脱蔵する合金を用いる水素吸蔵電極は、一般に次のような方法によって製造されている。すなわち、合金組成に合うように各種金属を秤量し、アーク溶解炉などを用いて高温アーク放電によって各種金属の混合物を溶解させて、所期の組成を有する合金を製造し、この合金をさらに粉砕して300メッシュ以下の粒径を有する粉末とする。

【0003】この粉末を結着剤などと均一状態になるように混練して、ペースト状となし、例えば発泡状金属多孔体、パンチングメタルなどの電極支持体に加圧充填あるいは塗着した後、乾燥して水素吸蔵電極体としている。この水素吸蔵電極を負極とし、セパレータを介して公知のニッケル正極などと組み合わせて金属酸化物-水素蓄電池が構成される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】水素吸蔵電極に好ましい合金はアーク溶解方法などによって製造されるが、合金の均質性が重要であり、少しでもこの不均質性をなくした合金を製造する必要がある。しかし、この合金の中にはアルカリ性の水溶液に溶解するような金属も含まれているため、完全に合金化されない場合には、この種の金属の一部が電解液であるアルカリ溶液中に溶解する。

特に高温になるとこの溶解速度、溶解量が多くなる。このような水素吸蔵電極を負極として電解液が豊富な電池系、例えば据置型の金属酸化物-水素蓄電池を構成すると、充・放電サイクルを重ねるにつれて、放電時に電解液中に上記金属イオンが負極から溶解し、この金属イオンが酸化されて析出したり、または溶解度の関係から金属状態で析出する。これらの微細な析出物の多くはセパレータに付着し、セパレータの絶縁性を悪くする原因となる。この現象のために、電池内で微小短絡を発生し容量低下を引き起こす。

【0005】従って本発明の目的は、充・放電サイクル中で上記の現象を発生しないようにし、長寿命で品質の安定した金属酸化物-水素蓄電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は容量低下の原因となる微小短絡の発生を防止する目的で、上記の金属あるいは金属酸化物の析出を抑えるために錯化剤、好ましくは耐アルカリ性が高くアルカリ領域において上記金属との錯形成定数が高いもの、例えばカルボン酸を官能基に持つエチレンジアミン誘導体を電池内に溶存含有させるものである。

【0007】

【作用】上記の錯化剤を電池内に溶存含有させる方法として、次の3つが挙げられる。まず第1に、合金粉末をペースト化して負極を構成する際、ペーストの溶媒に係る錯化剤を含有させる方法がある。このとき、ペースト溶媒中の錯化剤量は飽和量付近であることが望ましく、また飽和量を高める意味において、上記溶媒のpHは高いことが好ましい。

【0008】第2に電解液中に係る錯化剤を溶解含有させる方法がある。このとき電解液中に溶存する錯化剤量は、その効果と電池性能そのものとの兼ね合いを考慮する必要がある。

【0009】第3に正極、負極及びセパレータの少なくとも一つを、電池構成前に係る錯化剤の水溶液に含浸させる方法がある。このとき上記水溶液中の錯化剤量は、第1の場合と同様、飽和量付近であることが望ましく、また飽和量を高める意味において、上記溶媒のpHは高いことが好ましい。

【0010】以上の3方法はそれぞれ単独に行うことでも効果があるが、2つ、あるいは3つすべてを組み合わせることもさらに効果を上げるための好ましい態様であることを示す。

【0011】これらの方法により、充・放電サイクル中でない電解液中に溶解しない金属は溶解後速やかに錯化剤と錯形成反応を行う。反応生成物の溶解度が低い場合は絶縁性の沈殿となり、金属イオンは電池反応の系外に除去される。また反応生成物の溶解度が高い場合、形成された錯イオンは安定で、金属イオンは電気化学的な

酸化や還元を受けにくくなり、析出が抑えられる。このように妨害イオン種を無害化することをマスキングというが、この効果により本発明では充・放電サイクルを繰り返しても金属あるいは金属酸化物がセパレータ上に析出する程度が著しく減少し、短絡現象を大幅に軽減することができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0013】（実施例1）純度99.5%以上のランタン（La）、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）、アルミニウム（Al）、コバルト（Co）を所定の割合で混合し、アーク溶解炉にて溶解して $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金を製造した。この合金を不活性雰囲気中で粉碎し、300メッシュ以下の粉末とした。この合金粉末に高分子結着剤を加え、電極支持体の発泡状金属多孔体に加圧・充填して水素吸蔵電極とし、正極には公知のニッケル極を用い、比重1.3の苛性カリ水溶液200mlを用いて金属酸化物-水素蓄電池を組立てた。これを電池Aとする。

【0014】次に同様の方法で水素吸蔵電極をつくり、上記正極と組み合わせた。電解液中にエチレンジアミンの4酢酸誘導体であるEDTA 7gを溶解させ、電池Aと同様に金属酸化物-水素蓄電池を構成した。これを電池Bとする。

【0015】続いて同様の方法で水素吸蔵電極をつくり、これをEDTA飽和水溶液（pH12）に1日間含浸

させた後、上記正極と組み合わせ、電池Aと同様に金属酸化物-水素蓄電池を構成した。これを電池Cとする。

【0016】さらに同様の方法で水素吸蔵電極をつくり、これをEDTA飽和水溶液（pH12）に1日間含浸させた後、上記正極と組み合わせ、電解液中にエチレンジアミン4酢酸（EDTA）7gを溶解させ、電池Aと同様に金属酸化物-水素蓄電池を構成した。これを電池Dとする。

【0017】また上記の水素吸蔵合金粉末を高分子結着剤とともにEDTA飽和水溶液（pH12）溶媒を用いて練合してペースト化し、これを電極支持体の発泡状金属多孔体に加圧・充填して水素吸蔵電極を作製した。この電極を負極とし、電池A、B、C及びDと同じ方法で金属酸化物-水素蓄電池を構成した。これをそれぞれ電池E、F、G及びHとする。

【0018】なお、正極は容量1.8Ahのもの2枚、負極は容量1.8Ahのもの3枚を用いた。電極の大きさは正、負極とも36cm²であり、負極の合金は1枚当たり約7～8gを用いた。

【0019】電池A～H各1個について2Aの電流で充放電した。充電時間は放電時間の50%過剰とし、放電終止電圧は1.0Vとした。この充・放電サイクル試験における電池の放電容量の変動を（表1）に示す。

【0020】

【表1】

電池	2 ∞ 目容量 (Ah)	200 ∞ 目容量 (Ah)	400 ∞ 目容量 (Ah)	600 ∞ 目容量 (Ah)
A	3.61	3.45	3.11	2.22
B	3.58	3.57	3.55	3.53
C	3.59	3.55	3.49	3.43
D	3.62	3.61	3.60	3.58
E	3.59	3.51	3.40	3.28
F	3.60	3.59	3.58	3.57
G	3.58	3.56	3.53	3.50
H	3.61	3.61	3.60	3.60

【0021】（表1）より、電池B、D、F、G及びHは600サイクルの充・放電を繰り返しても容量低下は数%程度であり小さい。一方、電池C及びEは600サイクルの充・放電を繰り返すと約5～10%程度の容量低下が観察されたが、実用上は問題ない範囲に入っている。これに対して電池Aは、200サイクルまでは電池B～Hと差異はないものの、サイクル数を重ねる毎に容量は低下し、600サイクルでは残存放電容量が40%

程度低下している。従って、電池B～Hは電池Aと比較して充・放電サイクル寿命が非常に優れていることがわかる。

【0022】この寿命特性の差異は水素吸蔵電極中に含有している金属の一部が溶解し、この溶解した金属が再度セパレータの表面や内部に析出し、この析出した金属などによってセパレータの絶縁性機能を失い、短絡減少を起こし、これによって容量低下を起こしたものと考え

られる。充・放電サイクルの繰返しにより金属が徐々に溶解し、金属又は金属酸化物のセパレータ上への析出量も増加して微小短絡が進み、大きな容量低下につながる。ここで、試験終了後の電池Aを分解調査してみると、セパレータの表面と内部に黒色の析出物が付着していることから、容易に判断がつく。

【0023】これに対して本発明の電池においては、上記錯化剤が溶解した金属をマスキングするので、これら金属の析出が起こりにくくなり容量低下はほとんどなくなる。このことは試験終了後、本発明の電池B～Hを電池Aと同様に分解調査した結果、セパレータ表面への析出物がほとんどなく、短絡現象を起こしている所も見当たらないことよりも明らかである。また電池B～H間の容量低下の差異より、マスキングの効果は電極近傍のみならず、電解液中に存在する錯化剤イオンの総量と相関を成すものと考えられる。

【0024】電池Aに見られるような現象は特に電解液

が豊富になるほど顕著に現れる。電解液量が増えると金属の電解液中への溶解速度が増大することに起因する。また電解液量が少ない密閉形蓄電池においてもこの傾向が若干見られるので、本発明の方法は有効である。

【0025】（実施例2）実施例1と同様に作製された水素吸蔵合金粉末に高分子結着剤を加え、電極支持体の発泡状金属多孔体に加圧・充填して水素吸蔵電極とし、公知のニッケル正極と組み合わせた。EDTA量を（表2）のように変えて電解液200ml中に溶解させ、実施例1と同様に金属酸化物－水素蓄電池を構成した。

【0026】それぞれの電池各1個について2Aの電流で充放電した。充電時間は放電時間の50%過剰とし、放電終止電圧は1.0Vとした。この電池のこの充・放電サイクル試験における放電容量の変動を（表2）に併せて示す。

【0027】

【表2】

電池	EDTA (合金1gあたりmol)	2 nd 目容量 Ah	200 th 目容量 Ah	400 th 目容量 Ah	600 th 目容量 Ah
A	0 (0)	3.61	3.45	3.11	2.22
I	7×10^{-4} (10^{-7})	3.59	3.25	2.89	2.51
J	7×10^{-3} (10^{-6})	3.58	3.50	3.41	3.29
K	7×10^{-2} (10^{-5})	3.61	3.55	3.48	3.40
L	0.7 (10^{-4})	3.62	3.57	3.52	3.47
B	7 (10^{-3})	3.58	3.57	3.55	3.53
M	70 (10^{-2})	3.60	3.41	3.21	2.98
N	175 (2.5×10^{-2})	3.07	2.90	2.73	2.56

【0028】（表2）からわかるように、電池J、K、L、B及びMは600サイクルを経た後も初期の80%以上の放電容量を保持しているが、A及びIは初期の70%以下の放電容量となっている。これは錯化剤であるEDTAの量が少なくなると溶け出した金属イオンをマスキングする効果が小さくなることを示している。また電池Nは初期容量が低いが、これは錯化剤の添加量が多すぎるとpH変化などに起因する容量の低下が起こることを示している。よって、錯化剤としてEDTAを用いた

場合、本発明の効果を発揮するためには添加量を合金1gあたり $10^{-1} \sim 10^{-7}$ molとすることが望ましい。このことは、錯形成反応がほぼ金属：錯化剤＝1：1～6の範囲内で行われることより、すべての錯化剤について適用される。

【0029】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、充・放電サイクル寿命が伸長し、品質の安定した、信頼性の高い金属酸化物－水素蓄電池を提供することができる。